

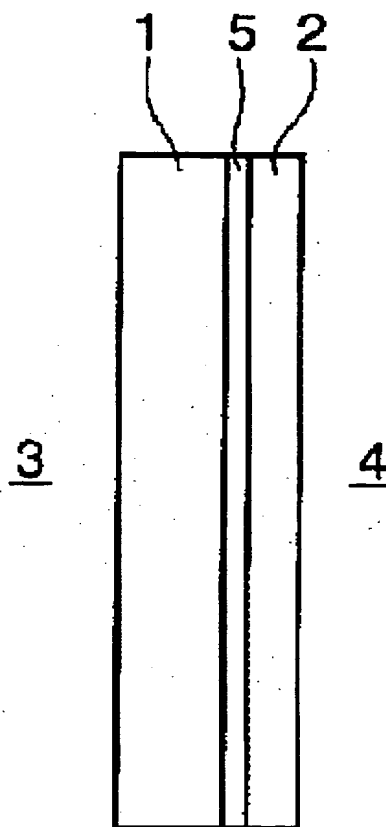
Ag ALLOY FILM FOR SHIELDING ELECTROMAGNETIC WAVE, BODY HAVING Ag ALLOY FILM FOR SHIELDING ELECTROMAGNETIC WAVE, AND SPUTTERING TARGET OF Ag ALLOY FOR SHIELDING ELECTROMAGNETIC WAVE

Patent number: JP2003034828
Publication date: 2003-02-07
Inventor: SATO TOSHIKI; TSUBOTA TAKAYUKI; NAKAI JUNICHI
Applicant: KOBE STEEL LTD
Classification:
- international: C22C5/06; C23C14/34; G02B1/10; H05K9/00
- european:
Application number: JP20010351572 20011116
Priority number(s): JP20010038892 20010215; JP20010145130 20010515; JP20010351572 20011116

Report a data error here

Abstract of JP2003034828

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an Ag alloy film for shielding an electromagnetic wave, which shows superior abrasion resistance and weathering resistance, and has superior visible light transparency and shielding properties for the electromagnetic wave, by suppressing coagulation of Ag, to provide a body coated with the Ag alloy film, and to provide a sputtering target for manufacturing the Ag alloy film. **SOLUTION:** The Ag alloy film for shielding the electromagnetic wave superior in Ag coagulation resistance, is comprised of an Ag-based alloy containing at least one element selected from the group consisting of Sc, Y and a rare-earth element. The sputtering target of the Ag alloy for shielding the electromagnetic wave is comprised of the Ag-based alloy containing at least one element selected from the group consisting of Sc, Y and the rare-earth element.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-34828

(P2003-34828A)

(43)公開日 平成15年2月7日(2003.2.7)

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)		
C 2 2 C	5/06	C 2 2 C	5/06	Z	2K009
C 2 3 C	14/34	C 2 3 C	14/34	A	4K029
G 0 2 B	1/10	H 0 5 K	9/00	V	5E321
H 0 5 K	9/00	G 0 2 B	1/10	Z	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L

(全10頁)

(21)出願番号 特願2001-351572(P2001-351572)

(22)出願日 平成13年11月16日(2001.11.16)

(31)優先権主張番号 特願2001-38892(P2001-38892)

(32)優先日 平成13年2月15日(2001.2.15)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(31)優先権主張番号 特願2001-145130(P2001-145130)

(32)優先日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72)発明者 佐藤 俊樹

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社

神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 坪田 隆之

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社

神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

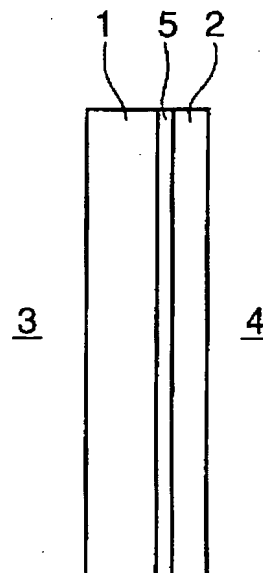
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電磁波シールド用のA g合金膜、電磁波シールド用A g合金膜形成体及び電磁波シールド用A g合金スパッタリングターゲット

(57)【要約】

【課題】本発明の目的はA gの凝集を抑止することにより、優れた耐摩耗性、耐候性を発揮し、しかも優れた可視光透過性、電磁波シールド特性を有する電磁波シールド用のA g合金膜、及び該A g合金膜を被覆したA g合金膜形成体を提供することである。また本発明は該A g合金膜を製造するためのスパッタリングターゲットを提供することである。

【解決手段】Sc、Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するA g基合金で構成されていることを特徴とする耐A g凝集性にすぐれた電磁波シールド用A g合金膜、及びSc、Y及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するA g基合金で構成されていることを特徴とする電磁波シールド用A g合金スパッタリングターゲット。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Sc、Y 及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する Ag 基合金で構成されていることを特徴とする耐 Ag 凝集性に優れた電磁波シールド用 Ag 合金膜。

【請求項 2】 Sc、Y 及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.10～20.0 原子% 含み、赤外線遮蔽用として用いられる請求項 1 に記載の Ag 合金膜。

【請求項 3】 Sc、Y 及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.10～15.0 原子% 含み、電波遮蔽用として用いられる請求項 1 に記載の Ag 合金膜。

【請求項 4】 貴金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.3 原子%～10 原子% 含む請求項 1～3 のいずれかに記載の Ag 合金膜。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の Ag 合金膜が基体上に形成されている Ag 合金膜形成体。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれかに記載の Ag 合金膜の基体側に、酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む膜が下地層として形成され、および/または反基体側に酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む膜が保護層として形成されている Ag 合金膜形成体。

【請求項 7】 前記基体が透明基体である請求項 5 または 6 に記載の Ag 合金膜形成体。

【請求項 8】 前記透明基体に透明体を積層したものである請求項 7 に記載の Ag 合金膜形成体。

【請求項 9】 前記透明基体の Ag 合金膜形成体を内側にしてスペーサーを介し、または介さずに透明体を積層したものである請求項 8 に記載の Ag 合金膜形成体。

【請求項 10】 Sc、Y 及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含有する Ag 基合金で構成されていることを特徴とする電磁波シールド用 Ag 合金スパッタリングターゲット。

【請求項 11】 Sc、Y 及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.09～20.0 原子% 含み、赤外線遮蔽用として用いられる請求項 10 に記載の Ag 合金スパッタリングターゲット。

【請求項 12】 Sc、Y 及び希土類元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.09～15.0 原子% 含み、電波遮蔽用として用いられる請求項 10 に記載の Ag 合金スパッタリングターゲット。

【請求項 13】 貴金属元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素を合計で 0.3 原子%～10 原子% 含む請求項 10～12 のいずれかに記載の Ag 合金スパッタリングターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は耐 Ag 凝集性に優れ

た電磁波シールド用 Ag 合金膜に関し、詳細には耐 Ag 凝集性に優れ、且つ電磁波シールド特性、可視光透過性、耐候性にも優れた電磁波シールド用 Ag 合金膜及び該 Ag 合金膜を用いた Ag 合金膜形成体、更に該 Ag 合金膜を基材に形成するための Ag 合金スパッタリングターゲットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来から Ag 膜は可視光透過率が高く、赤外線遮蔽性に優れていることから各種用途に用いられている。例えば自動車等の車両内やハウス等の室内における冷暖房効率を向上させるために、Ag をスパッタリングなどによってガラスなどの透明基体に形成した赤外線遮蔽用 Ag 膜透明体が用いられている。また Ag 膜を高分子フィルムにコーティングした積層フィルムをガラスに張りつけたガラスが使用されている。更に Ag 膜は電波遮蔽性にも優れていることから、例えば電波によって誤作動を生じる電子機器類を外部の電波から保護したり、あるいは電子機器類から生じる電波の放射を抑止するために、これら機器類を設置している実験室の窓ガラスに上記の様に Ag 膜を施したり、あるいはこれら機器類に Ag 膜や Ag 膜を施した基体が内装、外装されている。

【0003】 しかしながら Ag 膜は耐摩耗性が低く、また環境に対する耐久性が十分でないため、湿気などによって劣化してしまい長期間使用することが難しかった。そのため Ag 膜を厚くするという手段が採られているが、耐摩耗性、耐久性向上という観点からは十分な解決がなされておらず、耐用期間を延長することができないものの、結局は時間の経過と共に Ag 膜は劣化してしまうため純 Ag 膜は実用性に欠けていた。尚、厚膜化することによって電磁波シールド特性（赤外線遮蔽性、電波遮蔽性）は向上するものの、可視光透過率が減少してしまい室内が暗くなるという問題を併発する。

【0004】 そこで可視光域での透過性を増大させ、しかも Ag 膜の耐摩耗性、耐候性を向上させる技術として、Ag 膜を酸化錫、酸化亜鉛や酸化チタンなどの酸化物や窒化珪素などの窒化物からなる透明誘電体膜でコーティングする技術が提案されている。また Ag 膜とこれらの酸化膜や窒化物との密着性を向上させるために、Ag 膜と酸化物、窒化物の間に Cr や Ni-Cr 合金層を挿入する技術も提案されている。

【0005】 この技術によって Ag 膜の光反射率を低減できるので、Ag 膜の反射光によるざらざら感を低減できると共に、上記純 Ag 膜に比べて耐用期間が長いという効果が得られる。しかしながら Ag は透明誘電体膜でコーティングされても成膜後に大気中にさらされると透明誘電体膜自体のピンホールや傷等の欠陥部を起点として凝集して膜切れを起こし易く、膜切れが生じると Ag 膜の導電性が失われて電磁波シールド特性が著しく低下するという問題を有していた。しかも凝集によってガラ

スやフィルムなどAg膜を施した基体表面に無数の白点が生じるため、意匠性、商品性を低下させる原因となっていた。

【0006】この様なAg膜の凝集を改善する技術として様々な技術が提案されている。例えば特開平7-315874号には、Agに5~20モル%のPd, Pt, Sn, Zn, In, Cr, Ti, Si, Zr, Nb, Taからなる群のうち少なくとも1つの元素を添加した金属薄膜をガラス板の表面上に形成した熱線遮蔽ガラスが提案されている。

【0007】また特開平7-315883号には、透明基板上に、Agを主成分とする膜を少なくとも1層有する熱線遮蔽膜と該熱線遮蔽膜を覆って膜厚0.03μm以上200μm以下の透明保護膜とを設ける技術が提案されている。

【0008】例えば特開平7-315889号には、ガラス基板の可視光透過率を5%以上、日射吸収率を15%以上、更にガラス基板に形成する皮膜の垂直放射率を0.3以下として、可視光透過率が50%以上であって、皮膜を形成した主表面とは反対側の主表面からの入射についての日射熱取得率以上及びこの日射熱取得率が70%以下とする熱線遮蔽ガラスが提案されている。

【0009】更に特開平8-293379号には、Agを主成分としてPdをAgに対して0.5~5原子%含有する金属層を、Zn, In, Snからなる群から選ばれる1種以上の金属酸化物を主成分とする透明誘電体層で挟む様にして基体上に積層する技術が開示されている。

【0010】また更に特開平9-135096号には、AgにPb, Cu, Au, Ni, Zn, Cd, Mg, Alよりなる群から選ばれる1種以上の元素を3原子%添加した電磁波シールド基板が提案されており、更に特開平11-231122号にはAgにPb, Cu, Au, Ni, Pd, Pt, Zn, Cd, Mg, Alを添加することによってAgの耐凝集性向上を図る技術が開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】これら提案されているAg合金膜によっても、時間の経過と共にAgの凝集が進行してAg合金膜が劣化していた。そのため例えば該Ag合金膜がコーティングされている面を大気中に露出した状態で使用するとAg合金膜を覆っている透明膜の欠陥部を中心に凝集が生じるため、結局はAg合金膜面を大気に曝さない様にするために合わせガラスや複層ガラスに加工して使用しなくてはならず、製造コストが高くなるという問題を有していた。また合わせガラスや複層ガラスにする場合でも、Ag成膜後直ちに合わせガラスや複層ガラスに加工しないと白点が発生してしまい、商品としての使用価値を失ってしまうという問題が生じていた。更に合わせガラスや複層ガラスにした場合であ

っても、長期間使用しているとAg合金膜が劣化してしまうため、十分な耐久性を有していなかった。

【0012】本発明はこの様な事情に鑑みてなされたものであって、本発明の目的はAgの凝集を抑止することによって優れた耐久性、耐候性を発揮し、しかも優れた可視光透過性、電磁シールド特性を有するAg合金膜、及び該Ag合金膜を形成した基体を提供することである。また本発明は該Ag合金膜を製造するためのスパッタリングターゲットを提供することである。

10 【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明とは、Sc, Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するAg基合金で構成されていることに要旨を有する電磁波シールド用Ag合金膜である。特に該Ag合金膜を赤外線遮断用として用いるときは上記元素が合計で0.10~20.0原子%含まれていることが望ましく、該Ag合金膜を電波遮蔽用として用いるときは上記元素が合計で0.10~15.0原子%含まれていることが望ましい。

20 【0014】更に上記Ag基合金膜に貴金属元素(Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)から選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.3原子%~10原子%含有させることが推奨される。

【0015】また本発明のAg合金膜は基体上に形成されていることに要旨を有する電磁波シールド用Ag合金膜形成体である。この際、前記Ag合金膜の基体側および/または反基体側に、酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜が形成することが望ましい。尚、本発明のAg合金が形成される基体は透明基体であってもよい。本発明の前記基体が更に他の透明体と組合せて積層させることも好ましく、この際、該基体のAg合金膜形成側を内側にしてスペーサーを介し、または介さずに透明体を積層したのも本発明の好ましい態様である。

【0016】更に本発明はSc, Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するAg基合金で構成されていることに要旨を有する電磁波シールド用Ag合金スパッタリングターゲットである。特に該Ag合金膜を赤外線遮断用として用いるときは上記元素が合計で0.09~20.0原子%含まれていることが望ましく、該Ag合金膜を電波遮蔽用として用いるときは上記元素が合計で0.09~15.0原子%含まれていることが望ましい。

【0017】また上記Ag合金スパッタリングターゲットに貴金属元素(Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os)から選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.3原子%~10原子%含有させることが推奨される。

【0018】

50 【発明の実施の形態】本発明者らは上記課題を解決すべ

く、Agに種々の元素を添加して作製したAg基合金スパッタリングターゲットを用い、スパッタリング法により種々の成分組成からなるAg合金薄膜を基体に形成し、電磁波シールド用Ag合金膜としての特性を評価した。その結果、Sc、Y及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素（以下、「添加元素」ということがある。）を含有させたAg基合金を用いてAg合金膜とすることで、Agのマイグレーションが抑制され、凝集が生じにくくなることを見出し、本発明を完成した。以下、本発明のAg合金膜について説明する。

【0019】本発明者らの検討結果によれば、Sc、Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するAg基合金で構成されたAg合金膜は、純Ag膜や、Pd、Pt、Sn、Zn、In、Cr、Ti、Si、Zr、Nb、Taよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含有するAg基合金で構成されたAg合金膜と比べて優れた耐Ag凝集性を有するため、耐久性（長期間使用してもAg合金膜が劣化しない）、及び耐候性（高温、高温環境に対する耐Ag凝集性）に優れた特性を示すことが分かった。特に本発明に係るAg合金膜は大気中の酸素や水分に対する耐久性が優れているのでこの様な環境に曝してもAgの凝集を抑止することができる。また添加元素の添加量を適切に制御することで、電磁波の波長に応じた特性（即ち赤外線遮蔽性、電波遮蔽性）を発揮し得るAg合金膜を得ることができる。尚、本発明で赤外線遮蔽用という場合、波長（ λ ）が 8×10^{-7} m以上の長波長に対する遮蔽性を意味する。また電波遮蔽用という場合の波長（ λ ）は 10^{-3} m以上の長波長に対する遮蔽性を意味する。

【0020】本発明に用いられる希土類元素とは3A族に属する元素である。即ち本発明では、Sc、Y、ランタノイド15元素、アクチノイド15元素が用いられる。これらの元素は単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもかまわない。

【0021】これら添加元素の添加量については特に限定されないが、0.10原子%以上とすることが望ましい。Sc、Y及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素を0.10原子%以上添加すれば、Agの表面拡散に起因する結晶粒の成長を効果的に抑制できる。また0.10原子%以上添加したAg基合金は純Agに比べて化学的安定性（特に耐候性）に優れているので、高温高温環境下に曝されてもAg合金基の凝集抑止効果が高く、電磁波シールド性も極めて優れている。より好ましい下限は0.50原子%であり、最も好ましい下限は1.0原子%である。

【0022】またこれら添加元素の添加量の上限は特に限定されないが、添加量が増加しても元素添加効果が飽和すると共に、可視光透過率が低下することがあるので、赤外線遮蔽用Ag合金膜として用いるときは上限を20.0原子%とすることが好ましい。より好ましい上

限は15.0原子%であり、より更に好ましくは10.0原子%であり、最も好ましい上限は5.0原子%である。尚、電波遮蔽用Ag合金膜として用いる場合、添加元素量が多くなるとAg合金膜の電気抵抗が高くなり、十分な電波遮蔽性が得られなくなることがあるので、上限を15.0原子%とすることが推奨され、より好ましい上限は10.0原子%、更に好ましい上限は5.0原子%である。特に波長 10^{-1} m以上の長波長に対する優れた電波遮蔽性を発揮するには該上限を10.0原子%として電気抵抗を低減させることが望ましく、更に好ましい上限は5.0原子%であって、最も好ましくは3.0原子%である。

【0023】本発明のAg合金膜は上記成分を含有し、残部Agであるが、上記成分に加え更に貴金属元素（Au、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Os）から選ばれる少なくとも1種の元素を合計で好ましくは0.3原子%以上、より好ましくは0.5原子%以上、更に好ましくは0.8原子%以上含有させることが推奨される。貴金属元素の添加量を0.3原子%以上とすると、Agの耐凝集性を更に向上することができるので望ましい。貴金属元素を含有させることによって3A族元素の添加量が微量であっても、優れた耐凝集性を示す。例えば任意の貴金属元素を0.3原子%以上添加すると共に、3A族元素を0.2原子%添加した場合と、3A族元素を1.0原子%以上添加した場合（貴金属元素添加なし）とを比較すると、ほぼ同等の耐凝集効果を示す。また貴金属元素合計添加量の上限は好ましくは10原子%、より好ましくは8原子%、更に好ましくは5原子%である。

【0024】また電磁波シールド特性及び赤外線遮蔽特性を向上させる観点からは貴金属元素の中でもAu、Pd、Ptが好適である。Rh、Ru、Ir、OsはAu、Pd、Ptに比べてAgへの固溶性が低いため、Rh、Ru、Ir、Osを添加すると、同量のAu、Pd、Ptを添加した場合よりも膜の電気抵抗が高くなり、電磁波シールド特性や赤外線遮蔽特性が劣る。尚、耐凝集性向上の観点からはいずれの貴金属元素も好ましい。

【0025】また用途に応じて本発明の作用を損なわない範囲で、上記成分以外の他の成分を添加してもよい。このような成分として例えばTi、Ta、Co、Cu等を積極的に添加しても良い。尚、原料中に予め含まれている不純物が膜中に含まれていてもかまわない。

【0026】本発明のAg合金膜の厚みは特に限定されず、電磁波シールド特性や可視光透過率など要求される特性に応じて適宜変更すればよい。好ましくは3nm以上、20nm以下がよい。3nm以下だと、電磁波シールド特性が十分得られないことがある。より好ましくは5nm以上、最も好ましくは8nm以上である。尚、電波遮蔽用に用いる場合には膜厚を好ましくは5nm以

上、より好ましくは8nm以上、最も好ましくは10nmである。また十分な可視光透過率を得る観点から20nm以下とすることが好ましく、より好ましくは18nm以下、最も好ましくは15nm以下である。

【0027】本発明ではAg合金膜による可視光の反射によるざらざら感を低下させるために、Ag合金膜の他にも膜を形成してもよい。例えば基体と電磁波シールド用Ag合金膜の間に図1に示す如く下地層を設けてもよい。基体上に形成する下地層としては特に限定されないが、可視光透過性の観点から透明性を有するものが好ましい。またAg合金膜と基体との密着性を向上させる目的で下地層を設けてもよい。更に下地層が導電性を有するものであれば熱線遮蔽効果、電磁波シールド効果も向上するので望ましく、所望の目的に応じた特性を有する組成の下地層を適宜選択すればよい。

【0028】この様な下地層としては酸化亜鉛、酸化錫、酸化チタン、酸化インジウム、ITO、酸化イットリウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの酸化物を主成分とする酸化膜、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素等の窒化物を主成分とする窒化膜、サイアロン等の酸窒化物を主成分とする酸窒化膜が例示される。勿論、例えば上記した様な酸化物単独、あるいは2種以上の混合酸化物、または酸化物以外の混合物を用いて膜としてもよく、膜の組成は特に限定されない。

【0029】これらの下地層は単層、複層いずれであってもよく、複層とする場合は上記例示した下地膜と該下地膜以外の組成の膜とを組合せて複層としてもよい。これらのうち、酸化チタンなど高屈折率を有するものを下地層として用いると光反射を抑止しつつ、十分な可視光透過性が得られるので望ましい。

【0030】下地膜の形成方法は特に限定されず、下地膜の組成に適した方法を用いて基体上に形成すればよく、例えばスパッタリング法、プラズマCVD法、ソルゲル法などがある。

【0031】下地膜の膜厚は特に限定されないが、通常10nm～1000nm程度とすることが推奨される。10nmより薄いと所望の目的、例えば十分な可視光透過率を確保しつつ光反射率の低減を達成し得ないことがある。また1000nmより大きくなると膜応力により密着性が低下することがあるので望ましくない。

【0032】勿論、下地層と同様の目的に加え、耐久性や耐候性を更に向上させるため、あるいは使用環境に応じて耐薬品性、耐摩耗性、耐傷性、耐Ag凝集性などの特性を更に向上させるためにAg合金膜上に図2に示す如く保護膜を設けてもよい。

【0033】電磁波シールド用Ag合金膜上に形成する保護層としては特に限定されないが、可視光透過性の観点から透明性を有するものが好ましく、また酸素や水分に対する耐久性の観点から非晶質膜であることが推奨される。この様な保護層としては上記下地膜と同様の組成

を有する膜を用いても良いてもよく、上記下地層として例示した膜が保護層として望ましい。これらのうち、耐摩耗性、耐傷性の観点から酸化アルミニウム、窒化珪素、窒化アルミニウム、窒化硼素、サイアロンなどから適宜選択して保護層とすることが望ましい。これらの保護層は単層、複層いずれであってもよい。また複層とする場合、上記例示した保護層と該保護層以外の組成の膜とを組合せて複層としてもよい。

【0034】保護層の形成方法は特に限定されず、保護層の組成に適した方法を用いてAg合金膜上に形成すればよく、例えばスパッタリング法、プラズマCVD法、ソルゲル法などが例示される。

【0035】保護膜の膜厚は特に限定されないが、通常10nm～1000nm程度とすることが推奨される。10nmより薄いと耐摩耗性、耐傷性が十分得られないことがある。また1000nmより大きくなると膜応力による密着性が低下することがあるので望ましくない。

【0036】尚、基体上に、下地層、Ag合金膜、保護層が交互に積層されていても良い。この際、Ag合金膜と下地層および／または保護層の密着性を向上するために、該膜間にNi、Cr、Ni-Cr合金などの金属層を設けてもよい。

【0037】本発明のAg合金膜（あるいは下地層）を形成する基体としてはガラス、プラスチック、樹脂フィルムなどが例示されるが、窓ガラスなど可視光透過を必要とする用途に用いる場合は、透明性（即ち可視光透過性）を有する基体を持ちいることが望ましく、可視光が透過できるものであれば、その材質、組成、厚さ等について特に限定されない。また基体に透明性が要求されない場合、即ち電子機器類にAg合金膜を内装、外装するなど電波遮蔽を主目的としてAg合金膜を用いる際には基体の種類、組成、透明性、厚さ、材質などについては特に限定されない。

【0038】本発明では基体を単独、あるいは複数用いてもよく、その組合せは特に限定されず、更なる特性の向上を目的として、種々の基体および／または少なくとも1層の電磁波シールド用Ag合金膜、更には所望に応じて下地層、保護層を組み合わせる複数層としてもよく、本発明ではAg合金膜形成体の構成を限定する趣旨ではない。

【0039】即ち、本発明のAg合金膜形成体は基体上記電磁波シールド用Ag合金膜が形成されていればよく、また本発明のAg合金膜形成体はAg合金膜の少なくとも一方側（基体側および／または反基体側）に上記酸化物、窒化物、酸窒化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含む膜が保護層として形成されていてもよい。

【0040】例えば可視光透過を必要とする用途に用いる場合、Ag合金膜等が室内側面となる様に形成することが推奨される。室外側に形成すると外的要因（小石や

埃など)によって膜にキズが生じる可能性が大きいので好ましくない。また室内側に設置していても外的要因により膜にキズが生じることがあるので、通常はA g合金膜等を形成した膜が外の環境に直接露出しない様な状態で用いることが望ましい。したがって本発明に係るA g合金膜形成体は基体単層であってもよいが、A g合金膜を外的要因より保護の観点から、基体を複数組合せた複層としてもよい。複層とする場合の組合せとしては特に限定されないが、基体として透明性を有するガラスを用いた場合を例示すると、複層ガラス、合わせガラスなどが例示される。尚、生活環境によって要求される室内の断熱性、防音性などを考慮すると耐久性の観点から基体は複層ガラス、或いは合わせガラスとすることが推奨される。複層ガラスとする場合の組合せは特に限定されず、図3が例示される。複層ガラスとしては、例えば複数枚のガラス板を用い、隣接するガラス板間にスペーサー等を設け空気層を設ける様に密閉シールしたものが望ましい。この際、ガラス板間における腐食を防止する観点から空気層に乾燥空気や窒素ガスを封入することが好ましい。またA g合金膜は外側ガラスの空気層側面あるいは内側ガラスの空気層側面に形成すると、工場製作時における傷つき防止を図ることができるので望ましい。

【0041】また本発明のA g合金膜を可視光透過を必要としない用途に用いる場合、例えば電子機器類など電波遮蔽が要求される機器類のカバーの内側および/または外側にA g合金膜を形成してもよく、あるいは電波遮蔽用板の任意の面にA g合金膜を形成してもよい。もちろん上記の如くA g合金膜を外的要因から保護するために複層としてもよく、用途に応じて、下地層、保護層などを形成してもよい。もちろんA g膜を高分子フィルムなどにコーティングした積層フィルムを基体に張りつけて機器類にA g膜を内装、外装させてもよい。

【0042】本発明に係るA g合金膜はスパッタリング法により基体上に形成することが推奨される。純A g膜をスパッタリング等の成膜プロセスにより基体上に形成すると膜厚が数十nm程度までは、しま状膜になっており、A gの表面エネルギーが高い状態になっており、A g膜が直接空気と触れるとA gの表面エネルギーが更に高まるため、表面エネルギーを下げるためにA gの凝集が起こり易くなると考えられる。しかしながらY, S c, 希土類元素を添加したA g合金膜は、A gの表面エネルギーが低いため、A gの表面拡散は抑制され、凝集を抑止できると考えられる。このA g合金膜に貴金属元素を加えるとさらに表面エネルギーが低下してA gの凝集がより抑制されると考えられる。また本発明に係る添加元素(Y, S c, 希土類元素)は、平衡状態ではA gに対する固溶限が極めて小さいが、スパッタリング法により形成された膜は、スパッタリング法固有の気相冷却によって非平衡固溶が可能になるため、その他の成膜方法でA g合金膜を形成した場合に比べ、上記合金元素が

A gマトリックス中に均一に存在し、その結果、基体ーA g合金膜密着性が優れていると共に、電磁波シールド特性にも極めて優れている。

【0043】また上記A g合金膜を成膜する際に用いるスパッタリングターゲットとしては、S c, Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の元素を含有するA g基合金で構成されているターゲットを用いれば良い。スパッタリングターゲット材として、溶解・鋳造法で作製したA g基合金(以下、「溶製A g基合金ターゲット材」ということがある。)を使用することが好ましい。係る溶製A g基合金ターゲット材は組織的に均一であり、またスパッタ率及び出射角度が均一なため、成分組成が均一なA g基合金膜が安定して得られる結果、より高性能なA g合金膜形成体が得られる。尚、上記溶製A g基合金ターゲット材の酸素含有量を制御すれば(好ましくは100ppm以下)、膜形成速度を一定に保持し易くなり、またA g基合金膜中に酸素量も低くできるので、該A g合金膜の耐食性を高めることができる。

【0044】尚、S c, Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を合計で0.10~20.0原子%含有する電磁波シールド用A g合金膜を得るためのスパッタリングターゲットとしてはA gを主成分として、S c, Y及び希土類元素よりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素が0.09原子%以上20.0原子%以下(尚、電波遮蔽用として用いる場合の上限は15.0原子%以下)含まれているターゲットを用いればよい。

【0045】スパッタリング法の条件は特に限定されず、公知のスパッタリング法を用いればよい。スパッタリング法によってターゲット組成と同一の組成比率を有する熱線遮蔽用A g合金膜が基体上に形成されるが、種々の条件設定によっては、A gまたは合金元素が多少濃縮されることがあり、ターゲット組成とA g合金膜組成に微差(小数点以下第2位)が見られるが、スパッタリング時の条件(例えばパワー)を調整すれば上記所望の添加量を有する電磁波シールド用A g合金膜を得ることができる。

【0046】好ましい赤外線遮蔽用スパッタリングターゲットとしてはA gを主成分としてS c, Y及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素を合計で0.09原子%以上、20.0原子%以下、より好ましくは0.49原子%以上、15.0原子%以下、最も好ましくは0.99原子%以上、10.0原子%以下である。

【0047】また好ましい電波遮蔽用スパッタリングターゲットとしてはA gを主成分としてS c, Y及び希土類元素から選ばれる1種類以上の元素を合計で0.09原子%以上、15.0原子%以下、より好ましくは0.49原子%以上、10.0原子%以下、最も好ましくは0.99原子%以上、5.0原子%以下である。

10

20

30

40

50

【0048】また上記成分に加え更に貴金属元素（Au, Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os）から選ばれた少なくとも1種の元素を合計で好ましくは0.3原子%以上、より好ましくは0.5原子%以上、更に好ましくは0.8原子%以上含有させることが推奨される。貴金属元素の添加量を0.3原子%以上とすると、Agの耐凝集性を更に向上することができるので望ましい。また貴金属元素合計添加量の上限は特に限定されないが、好ましくは10原子%、より好ましくは8原子%、更に好ましくは5原子%である。

【0049】この様にAgに上記添加元素を添加したスパッタリングターゲットを用いた電磁波シールド用Ag合金膜は、電磁波シールド特性（赤外線遮蔽性、電波遮蔽性）に優れると共に、可視光透過性、耐久性、耐候性、耐Ag凝集性に優れるものである。

【0050】勿論スパッタリング法以外にも真空蒸着法等の物理蒸着法やCVD法などの化学蒸着法を用いてもよい。

【0051】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。尚、下記実施例は本発明を限定する趣旨のものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更を加えて実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0052】

【実施例】実施例1

Tiを主成分とするターゲットを用いて、スパッタリング法（Arと酸素の混合ガス雰囲気下）によって透明基*

*体（無色フロートガラス：板厚3mm、サイズ2cm×4cm）上に酸化チタンを成膜した（膜厚30nm）ものを各試験用基体とした。該基体を用いて表1に示す各ターゲットを、スパッタリング法（Arガス雰囲気下）により酸化チタン上に膜厚が10nm程度になる様に制御してAg合金（またはAg）膜の成膜を行なった。その後、再びTiを主成分とするターゲットを用いて、スパッタリング法（Arと酸素の混合ガス雰囲気下）によってAg合金（Ag）膜上に酸化チタンを20nm成膜し、透明基体上に酸化チタン/Ag合金（またはAg）膜/酸化チタンの3層構造の膜を形成した電磁波シールド用Ag合金膜形成体を得た。またAg合金膜の組成を調べるために、上記各Ag合金ターゲットを用いて上記と同一条件のスパッタリング法によってフロートガラス上にAg合金のみを形成し、ICP法により膜の組成を求めた（表1参照）。得られた電磁波シールド用Ag合金膜形成体のシート抵抗値、可視光透過率を測定した。また高温高湿試験（85℃、95%Rh、48時間放置）を行なった後、Agの凝集の有無を調べると共にシート抵抗値についても測定した。尚、シート抵抗値は四探針法により求めた。またAgの凝集については、肉眼及び光学顕微鏡観察（倍率200倍）により調べた。可視透過率はJIS R3106に基づいて測定した。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

試験No.	ターゲット		Ag合金膜中 における添加 元素量(原 子%)	高温高湿試験 (Ag凝集試 験)	評価結果		
	種類	添加元素量 (原子%)			シート抵抗(Ω/□)		可視光透過率(%)
					Ag凝集試験前	Ag凝集試験 後	
試験例1	Ag	0	0	×	12	48	80
試験例2	Ag-Sc	0.08	0.09	△	12	25	80
試験例3	Ag-Y	0.10	0.11	△	12	19	79
試験例4	Ag-La	0.50	0.51	△	13	17	78
試験例5	Ag-Nd	1.01	1.03	○	13	14	77
試験例6	Ag-Pr	2.0	2.0	○	14	15	77
試験例7	Ag-Sm	5.0	5.1	○	18	18	75
試験例8	Ag-Nd	10.2	10.3	○	23	23	74
試験例9	Ag-Ce	14.5	14.7	○	29	29	70
試験例10	Ag-Y	19.2	19.4	○	38	38	66
試験例11	Ag-Sm	20.5	20.7	○	41	41	49
試験例12	Ag-Sc	22	22.3	○	44	44	46

※ターゲット中、添加元素を除く残部はAgである。

※Ag合金膜中、添加元素を除く残部はAgである。

【0054】試験例1（純Ag）の電磁波シールド用Ag合金膜形成体は高温高湿試験後、ガラス表面に白色点が肉眼で認められ、Agの凝集が認められた（表中×で評価）。一方、試験例2～12については肉眼で白色点は認められなかった。更に倍率200倍の光学顕微鏡で観察したところ、Ag合金膜中の添加元素（Sc, Y, La）量が1.0原子%未満の試験例2～4では白点が認められたが（表中△で評価）、膜中合金組成における添加元素が1.0原子%以上の試験例5～12については白点は全く認められなかった（表中○で評価）。

【0055】一方、添加元素（Sc, Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm）の添加量が増えるに従ってシート抵

抗（電気抵抗）が増加し、同時に可視光透過率が減少する傾向を示した。一般に電磁波シールド用Ag合金膜形成体ガラスとしては、視認性や眺望性を確保する観点から可視光透過率は50%以上が好ましい。また通常、赤外線遮蔽性を確保するためのシート抵抗値は40Ω/□あれば十分であるが、電波遮蔽性を確保するためにのシート抵抗値上限は30Ω/□である。したがって表1から赤外線遮蔽性確保の観点からは添加元素（Sc, Y, La, Ce, Nd, Pr, Sm）の添加量は20原子%以下であればよいことがわかり、電波遮蔽性を確保する観点からは該添加量は15.0原子%以下であればよいことがわかる。更に高温高湿試験後に各Ag合金膜形成

体のシート抵抗値を測定した結果、試験例1はシート抵抗値が大きく上昇したが、試験例2～12のシート抵抗値の上昇は少なく、全て40Ω/□以下であり、特に添加元素組成が1.0原子%以上である試験例5～12では、ほとんどシート抵抗の上昇は見られなかった。

【0056】実施例2

Znを主成分とするターゲットを用いてスパッタリング法(Arと酸素の混合ガス雰囲気下)によって透明基体(無色フロートガラス:板厚3mm,サイズ2cm×4cm)上に酸化亜鉛を成膜した(膜厚30nm)ものを各試験基体とした。該基体を用いて表2に示す各ターゲット(試験例13～23)を、スパッタリング法(Ar*

*ガス雰囲気下)により酸化亜鉛上に表2に示す膜厚となる様に制御してAg合金膜の成膜を行なった。その後、再びZnを主成分とするターゲットを用いて、スパッタリング法(Arと酸素の混合ガス雰囲気下)によって各Ag合金膜上に酸化亜鉛を20nm成膜したAg合金膜形成体を得た。得られたAg合金膜形成体のシート抵抗値、可視光透過率、Ag合金膜の組成を実施例1と同じ方法で測定(表2参照)すると共に、高温高湿試験を行なった。

【0057】

【表2】

試験No.	ターゲット(原子%)	膜厚(nm)	可視光透過率(%)	シート抵抗(Ω/□)
試験例13	Ag-2%Nd	2.1	81	43
試験例14	Ag-2%Y	3.2	79	38
試験例15	Ag-1%Cu-1%Nd	5.1	78	30
試験例16	Ag-1%Eu-1%Ho	8.7	77	19
試験例17	Ag-2%Y	12.4	74	13
試験例18	Ag-2%Nd	14.8	71	12
試験例19	Ag-1%Pd-1%Gd	16.0	68	11
試験例20	Ag-1%Pd-1%Gd	17.8	61	9
試験例21	Ag-2%Nd	18.5	58	8
試験例22	Ag-2%Y	19.7	53	8
試験例23	Ag-1%Eu-1%Ho	20.6	48	7

※ターゲット中、残部はAgである。

【0058】表2より、膜厚が3nm未満となるとシート抵抗が40Ω/□を超えることが分かる。また膜厚が20nmを超えると可視光透過率が50%未満となり、膜厚としては3nm以上、20nm以下が光学特性上適性な膜厚であることが分かる。実施例1と同様に高温高湿試験を実施したが、何れの試験例もAg合金膜の凝集は認められなかった。尚、Ag合金膜の組成はターゲット組成とほぼ同じ値を示した。

【0059】実施例3

Alを主成分とするターゲットを用いて、スパッタリング法(Arと酸素の混合ガス雰囲気下)によって透明基体(無色フロートガラス:板厚3mm,サイズ2cm×4cm)上に酸化アルミニウムを成膜した(膜厚20nm)ものを各試験用基体とした。該基体を用いて表3に示す各ターゲットを、スパッタリング法(Arガス雰囲気下)により酸化アルミニウム上に膜厚が15nm程度になる様に制御してAg合金(またはAg)膜の成膜を行なった。その後、再びAlを主成分とするターゲットを用いて、スパッタリング法(Arと酸素の混合ガス雰

囲気下)によってAg合金(Ag)膜上に酸化アルミニウムを40nm成膜し、透明基体上に酸化アルミニウム/Ag合金(またはAg)膜/酸化アルミニウムの3層構造の膜を形成した電磁波シールド用Ag合金膜形成体を得た。またAg合金膜の組成を調べるために、上記各Ag合金ターゲットを用いて上記と同一条件のスパッタリング法によってフロートガラス上にAg合金のみを形成し、ICP法により膜の組成を求めたところ、膜の組成はターゲットの組成とほぼ一致した。得られた電磁波シールド用Ag合金膜形成体のシート抵抗値、可視光透過率を測定した。また高温高湿試験(85℃、95%Rh、48時間放置)を行なった後、投影機を用いてガラス表面を10倍に拡大してAgの凝集点(白色点)の個数を数えた。尚、シート抵抗値は四探針法により求め、可視透過率はJIS R3106に基づいて測定した。結果を表3に示す。

【0060】

【表3】

試験No.	ターゲット 種類及び添加元素量 (原子%)	高温高湿試験(Ag凝集試験) 凝集点(白色点)発生個数 (個)	評価結果 シート抵抗(Ω/\square)		可視光透過率 (%)
			Ag凝集試験 前	Ag凝集試験 後	
試験例24	Ag	98	5	43	79
試験例25	Ag-0.1%Nd	47	5	18	79
試験例26	Ag-0.1%Nd-0.2%Au	38	5	16	78
試験例27	Ag-0.1%Nd-1.0%Au	30	8	14	74
試験例28	Ag-0.2%Nd-0.2%Au	27	5	13	78
試験例29	Ag-0.2%Nd-0.5%Au	8	6	7	77
試験例30	Ag-0.2%Nd-0.8%Au	2	8	8	75
試験例31	Ag-0.4%Nd-0.7%Au	4	8	8	74
試験例32	Ag-1.0%Nd-1.0%Au	0	11	11	72
試験例33	Ag-1.0%Nd	4	8	8	75
試験例34	Ag-0.3%Y-0.3%Pd	7	6	6	77
試験例35	Ag-0.4%Y-0.6%Pd	5	8	8	75
試験例36	Ag-0.5%Y-1.0%Pd	0	9	9	73
試験例37	Ag-0.4%Nd-0.7%Pt	4	8	8	75
試験例38	Ag-1.0%Au	36	7	17	74
試験例39	Ag-0.9%Y-0.3%Pt	2	8	8	74
試験例40	Ag-0.5%Pr-3.0%Pd	0	17	17	70
試験例41	Ag-0.5%Ce-3.0%Rh	0	23	23	71
試験例42	Ag-0.4%La-5.0%Au	0	20	20	66
試験例43	Ag-0.5%Nd-8.0%Au	0	25	25	60
試験例44	Ag-0.5%Nd-10%Au	0	29	29	53
試験例45	Ag-0.5%Nd-12%Au	0	33	33	49
試験例46	Ag-0.5%Y-1.0%Ru	0	14	24	73

※ターゲット中、添加元素を除く残部はAgである。

※Ag合金膜中、添加元素を除く残部はAgである。

【0061】純Ag膜(試験例24)は白色点が多数発生し、評価試験後のシート抵抗も大きく上昇した。これに対し、試験例25~46は何れも純Ag膜に比べて白色点は減少しているものの以下の相違点が見られた。試験例25(貴金属元素の添加がなく、またNd添加量の少ない)、試験例26、試験例28(貴金属元素添加量が0.3未満)、試験例27(Nd添加量が少ない)、及び試験例38(3A族元素が添加されていない)は試験例29~37、39~46よりも白色点が多く、またシート抵抗も凝集試験前に比べて凝集試験後の値が高くなっている。一方、試験例29~37、39~46は白色点の発生がほとんどなく、またシート抵抗値の変化も凝集試験前後でほぼ同一の値を示し、優れた耐凝集性を有していた。

【0062】Auを12原子%添加した試験例45は、シート抵抗値が $30\Omega/\square$ を超え、また可視光透過率も50%以下となっており、視認性、眺望性確保及び電磁波遮蔽性は他の試験例よりも劣っている。一方、貴金属を10原子%以下添加した試験例は、シート抵抗が $30\Omega/\square$ 以下であって、可視光透過率も50%以上であり、より好ましい結果を示した。またRh、Ruは同量添加したAu、Pdに比べて高いシート抵抗値を示し、電磁波シールド特性はAu、Pdがより優れていた。

【0063】

【発明の効果】本発明の電磁波シールド用Ag合金は以上の様に優れた耐Ag凝集性、熱線遮蔽特性、可視光透過率、耐候性、耐久性を有する。特に赤外線遮蔽性に優れた構成を有する本発明のAg合金膜は熱線遮蔽性に優れているので窓ガラスなどに用いると十分な可視光透過

性と共に室内の冷暖房効率を向上させることができる。また電波遮蔽性に優れた構成を有する本発明のAg合金膜を電子機器類に用いると外部の電波による誤作動から保護でき、また電子機器類から生じる電波の放射を抑止することができるので望ましい。また電波遮蔽性に優れた構成を有するAg合金膜を窓ガラスなどに用いることによって十分な可視光透過性を確保でき、しかも電波遮蔽効果、赤外線遮蔽効果を発揮することができる。本発明のAg合金スパッタリングターゲットによって形成された電磁波シールド用Ag膜も同様に各種特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明の電磁波シールド用Ag合金膜を基体上に形成したAg合金膜形成体の基本構造の一例を示す模式図である。

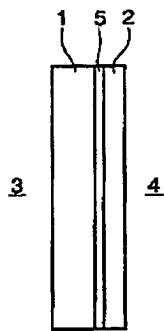
【図2】図2は基体上に下地層、電磁波シールド用Ag合金膜、保護層を形成したAg合金膜形成体の基本構造の一例を示す模式図である。

【図3】図3は本発明のAg合金膜形成体を用いて構成した複層透明体の基本構造の一例を示す模式図である。

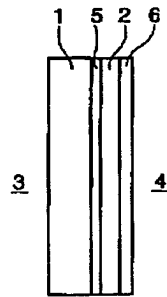
【符号の説明】

1. 基体
2. 電磁波シールド用Ag合金膜
3. 室外
4. 室内
5. 下地層
6. 保護層
7. 空気層
8. スペース

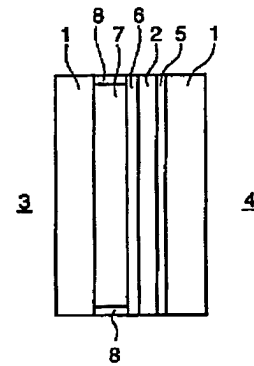
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 中井 淳一
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 2K009 BB02 CC03 CC12 CC14 CC45
DD04 EE03
4K029 AA09 AA24 BA22 BA48 BA49
BB02 BD00 CA05 DC04
5E321 BB23 BB53 GG05 GH01